

⑤1

Int. Cl. 2:

**B 01 D 17/00**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 25 08 246 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 08 246**

②1

Aktenzeichen: P 25 08 246.6

②2

Anmeldetag: 26. 2. 75

④3

Offenlegungstag: 9. 9. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung wasserlöslicher ionischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen mittels Ultrafiltration

⑦1

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦2

Erfinder: Mölls, Hans-Heinz, Dr.; Koll, Jochen, Ing.(grad.); 5090 Leverkusen;  
Hörnle, Reinhold, Dr., 5000 Köln; Bücheler, Manfred, Ing.(grad.),  
5066 Overath-Marienlinden

**DT 25 08 246 A 1**

2508246

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

---

509 Leverkusen. Bayerwerk

Jo/My/Pt

25. Feb. 1975

Verfahren zur Entfernung wasserlöslicher ionischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen mittels Ultrafiltration

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung gelöster ionischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, beispielsweise solchen aus Färbereien und Gerbereien. Abwässer aus Färbereien, Gerbereien und der Farbstoffherstellung enthalten meistens gelöste ionische Verbindungen wie ionische Farbstoffe, ionische Gerbstoffe, ionische Färbereihilfsmittel und ionische Tenside oder deren Vorprodukte.

Die Entfernung dieser ionischen Verbindungen aus den wäßrigen Lösungen ist schwierig und aufwendig, insbesondere wenn diese wie bei Abwässern nur in relativ geringer Konzentration vorliegen.

So muß beispielsweise bei einer Fällung der ionischen Verbindungen mit organischen (vgl. beispielsweise Schweizerische Patentschrift 456 475) oder anorganischen Fällungsmitteln und anschließender mechanischer Abtrennung unter Einhaltung engbegrenzter Bedingungen (z. B. Konzentration, pH-Werte usw.) gearbeitet werden. In den meisten Fällen muß auch mit einem Überschuß an Fällungsmitteln gearbeitet werden, um die

Le A 16 057

609837/0433

gelösten ionischen Verbindungen einigermaßen vollständig zu entfernen. Das Verfahren ist zeitaufwendig und kann praktisch nicht kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der direkten Druckpermeation, wie sie beispielsweise in den Deutschen Auslegeschriften 2 204 725 und 2 358 080 beschrieben wird, lassen sich bedingt durch das hohe Rückhaltevermögen der den abzutrennenden Molekülen angepaßten Membranen auch bei höheren Drücken nur geringe Filtrationsstromdichten erreichen.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das in einfacher, wirkungsvoller Weise eine Entfernung der ionischen Verbindungen aus ihren Lösungen ohne die eben beschriebenen Nachteile ermöglicht.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der zu behandelnden Lösung im ersten Schritt ein wasserlöslicher, bevorzugt höhermolekularer Salzbildner, der entgegengesetzt geladen ist wie die zu entfernende ionische Verbindung, vorzugsweise in einer zur praktisch vollständigen Salzbildung der ionischen Verbindungen ausreichenden Menge, zugesetzt, und anschließend diese so vorbehandelte Lösung einer Ultrafiltration unterworfen wird.

Durch die Molekülvergrößerung der abzutrennenden ionischen Verbindungen wird es möglich, bei der Ultrafiltration semipermeable Membranen einzusetzen, welche die nicht vorbehandelten ionischen Verbindungen nicht zurückhalten können. Derartige Membranen weisen schon bei kleinen Drücken hohe Filtrationsstromdichten auf. Es werden dabei Membranen eingesetzt, deren nominelle Trenngrenze über Molgewichten von 500 bis zu Molgewichten von 2 000 000, bevorzugt über Molgewichten von 10.000 liegen.

Durch die Zugabe der wasserlöslichen, bevorzugt höhermolekularen Salzbildner wird keine mechanisch filtrierbare Totalflockung oder -fällung, sondern lediglich eine Molekülvergrößerung der zu entfernenden ionischen Verbindungen erzielt. Eine teilweise Flockung oder das Auftreten einer kolloidalen Lösung, die den Nachteil hat, mit üblichen Filtern nicht filtrierbar zu sein, stören jedoch nicht. Das erfindungsgemäße Verfahren verlangt lediglich, das die Phasen beiderseits der Membran fluid sein müssen und das keine Preßkuchenbildung an der Membran stattfindet.

Wie bereits beschrieben, muß der zugegebene höhermolekulare Salzbildner die entgegengesetzte Ladung der zu entfernenden ionischen Verbindungen tragen. Hieraus ergeben sich die zwei Anwendungsgebiete des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Entfernung anionischer Verbindungen mit wasserlöslichen kationischen höhermolekularen Salzbildnern und die Entfernung kationischer Verbindungen mit wasserlöslichen anionischen höhermolekularen Salzbildnern.

Geeignete kationische, bevorzugt höhermolekulare Salzbildner sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen, deren Molgewicht vorzugsweise zwischen 300 und 2 000 000 liegt. Unter Ammoniumgruppen werden auch Pyridinium-, Hydrazinium-, Guanidinium- und cyclische Ammoniumgruppen verstanden. In der niedermolekularen Reihe kann es sich beispielsweise auch um kationische Farbstoffe handeln, die als Salzbildner eingesetzt werden. Im höhermolekularen Bereich kommen ammoniumgruppenhaltige Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte infrage. Die Ammoniumgruppen dienen sowohl als salzbildende als auch als wasserlöslich machende Gruppen. Die Wasserlöslichkeit kann noch durch das Vorliegen von Polyoxyäthylengruppen unterstützt werden. Beispielsweise kommen quarternierte Polycarbonsäureesteramine, Salze von Umsetzungsprodukten von Epichlorhydrin und Bis-(aminoalkyl)-alkylaminen und Kondensationsprodukte aus aliphatischen

Aminen mit aliphatischen Dihalogenverbindungen, ferner wasserlösliche Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd, Dicyandiamid, Ammoniumchlorid und einer Verbindung, die mindestens einmal die Gruppierung  $-N = C \begin{smallmatrix} \swarrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$  enthält in Betracht. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in den Deutschen Patentschriften 671 704, 751 174, 763 183, 833 708, 895 439 und 924 511 beschrieben.

Als zu entfernende anionische Verbindungen seien beispielsweise genannt:

1. Wasserlösliche anionische Farbstoffe, insbesondere solche mit Sulfonsäure und/oder Carbonsäuregruppen. Erwähnt seien hier die Alkali- oder Ammoniumsalze der sogenannten sauren Wollfarbstoffe, der Reaktivfarbstoffe oder der substantiven Baumwollfarbstoffe, der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninreihe. Als Azofarbstoffe kommen metallfreie und metallisierbare Mono- und Disazofarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, schwermetallhaltige, namentlich kupfer-, chrom- oder cobalthaltige Monoazo-, Disazo- und Formazanfarbstoffe und metallisierte Monoazofarbstoffe, die an ein Metallatom 2 Moleküle Azofarbstoff gebunden enthalten, in Betracht. Als Anthrachinonfarbstoffe sind insbesondere 1-Amino-4-arylamino-anthrachinon-2-sulfonsäuren und als Phthalocyaninfarbstoffe besonders sulfonierte Kupferphthalocyanine oder Phthalocyaninarylamide zu erwähnen.
2. Anionische optische Aufheller wie z. B. aus der Stilben-, Triazin- und Cumarin-Reihe.
3. Anionische Tenside wie Ligninsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, sowie weitere anionische Tenside wie sie im Ullmann, 3. Auflage, Bd. 16, Kapitel Tenside und bei K. Lindner; Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, 2. Auflage, Band I beschrieben sind.

## 4. Anionische Gerbstoffe und Färbereihilfsmittel

wie Alkylnaphthalinsulfonate, Benzolsulfonate, aromatische Carbonsäuren, Carboxylmethylcellulose und andere mehr, die auch bei K. Lindner, Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, 2. Auflage, Band II beschrieben sind.

## 5. Metallkomplexe,

die aus wäßrigen metallionenhaltigen Lösungen durch Zusatz von anionischen Komplexbildnern gebildet worden sind.

Solche Komplexbildner sind z.B. O,O'-Dihydroxyazobenzolsulfonsäure und deren Derivate, O,O'-Stilbensulfonsäure und deren Derivate sowie Arylaminsulfonsäuren und deren Stickstoffalkylierungsprodukte.

Anionische Salzbildner sind Verbindungen mit Molgewichten von 300 bis etwa 2 000 000, die als salzbildene und wasserlöslichmachende Gruppen Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten; als löslichmachende Gruppen komme ferner Polyoxyäthylengruppen infrage.

Geeignete anionische höhermolekulare Salzbildner sind z.B. Polyacrylsäuren, partiell verseifte Polyacrylamide, Polystyrolsulfonsäuren, Harzsäuren wie die Abietinsäure, Kondensationsprodukte als aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd.

Als zu entfernende kationische Verbindungen kommen insbesondere kationische Farbstoffe wie die Salze und Metallhalogeniddoppelsalze, insbesondere der Methin- bzw. Azamethinfarbstoffe, die die verschiedensten heterocyclischen Ringe enthalten können, sowie Farbstoffe der Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Oxazin-, Thiazin- und 1,2-Pyran-Reihe und auch Farbsalze der Arylazo- und Anthrachinonreihe mit externer Oniumgruppe in Betracht, sowie weiterhin auch kationisch optische Aufheller.

Desweiteren kationische Tenside wie z. B. Aminsalze, quartäre Ammoniumverbindungen, Phosphoniumsalze und Sulfoniumsalze wie sie auch in den bereits erwähnten Literaturstellen Ullmann und Lindner aufgeführt sind.

Als kationische Färbereihilfsmittel kommen z. B. quartäre Ammoniumverbindungen aus Fettsäure mit  $C_{12}$ - $C_{20}$  Alkylreihe und bisquartäre Ammoniumsalze in Betracht.

Man setzt den wäßrigen Lösungen, die in allgemeinen etwa 0,01 % bis 5 % der zu entfernenden ionischen Verbindungen enthalten, vorzugsweise die zur praktisch vollständigen Salzbildung notwendige Menge wasserlöslichen höhermolekularen Salzbildner zu. Das Mengenverhältnis hängt naturgemäß stark von der Art und dem Molgewicht sowohl der zu entfernenden ionischen Verbindung als auch der höhermolekularen Salzbildner ab. Im allgemeinen ist die Menge des zugesetzten höhermolekularen Salzbildners nicht größer als die Menge der zu entfernenden ionischen Verbindungen.

Salzbildung und Ultrafiltration werden je nach Art der Membranen im allgemeinen bei Temperaturen von etwa 10 °C bis 90 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Der pH-Wert der zu behandelnden Lösung ist nicht kritisch, da heute für alle pH-Bereiche Membranen zur Verfügung stehen. Der pH muß daher bei der Ultrafiltration naturgemäß den Erfordernissen der verwendeten Membran angepaßt werden. Die Drücke liegen bei etwa 0,5 - 60 bar Überdruck je nach Art der verwendeten Membran.

Erfindungsgemäß verwendbare Membranen sind solche aus Cellulose, Cellulosedio- bzw. -triacetat oder solche aus synthetischen Polymeren wie Nylon, Polyolefinen, Polysulfonen usw, wie sie in der einschlägigen Literatur beschrieben sind, beispielsweise in U.F. Franck, Dechema - Monographie 75 (1974), 1452 - 1485 9/37.

.7.

Die Membran soll auf jeden Fall solcher Art sein, daß sie für die nicht mit dem höhermolekularen Salzbildner behandelten zu entfernenden ionischen Verbindungen durchlässig ist, jedoch undurchlässig für die mit den polymeren Salzbildnern behandelten ionischen Verbindungen.

Neben den bereits genannten Vorzügen zeichnet sich das Verfahren noch dadurch aus, daß es weitgehend wartungsfrei kontinuierlich betrieben werden kann.

Ionische Verbindungen, die durch das beschriebene Verfahren der Salzbildung mit höhermolekularen Salzbildnern und anschließender Ultrafiltration unter Druck isoliert wurden, können soweit es die Anwendungstechnik zuläßt, in Form ihrer Salze für Veredlungsprozesse wie z. B. Spinnfärbung, Gerbung, Textilvorbehandlung und -finish verwendet werden.



Beispiel 1

1 l einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des anionischen Farbstoffes CI Direct Blue 78 (C.I. 34200) werden unter starker Turbulenz bei Raumtemperatur mit 50 ml einer wäßrigen Lösung des ammoniumgruppenhaltigen Kondensationsproduktes aus Dicyandiamid, Guanidinsalz und Formaldehyd gemäß Beispiel 2 des deutsch. Patents 895 439 gemischt. Die verwendete wäßrige Lösung des Salzbildners enthält 1,4 g Stickstoff/l Lösung.

Die resultierende Lösung hat pH 5 und wird bei Raumtemperatur und einem Überdruck von 2,5 bar ultrafiltriert. Es wird eine 40 cm<sup>2</sup> große Membran mit molekularer Trenngrenze von 50.000 (anisotrope Membran aus einem Vinylcopolymerisat) verwendet. Man erhält in 3,5 Stunden 900 ml Permeat das zu 95 % entfärbt ist. Die Entfärbung wurde durch Transmissionsmessungen der Ausgangslösung und des Permeats bei 450,550 und 620 nm mit einem Spektralphotometer PM4 der Fa. Zeiss bestimmt. Die Prozentangabe bezieht sich auf die Wellenlänge mit dem ungünstigsten Wert.

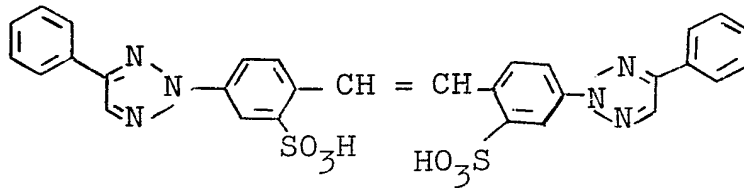
Beispiele 2 - 15

Unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben, mit geringfügigen Variationen der zugegebenen Menge Salzbildner und des pH-Wertes, lassen sich die folgenden Farbstoffe aus ihren Lösungen entfernen:

- |                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 2. CI Direct Red 79             | (CI 29065) |
| 3. CI Direct Brown 100          | (CI 35800) |
| 4. CI Acid Red 73               | (CI 27290) |
| 5. CI Direct Red 152            | (CI 28360) |
| 6. CI Direct Yellow 11          | (CI 40000) |
| 7. CI Acid Red 134              | (CI 24810) |
| 8. CI Acid Yellow 48            | (CI 18970) |
| 9. CI Acid Blue 117             | (CI 17055) |
| 10. CI Acid Blue 40             | (CI 62125) |
| 11. CI Fluorescent Brightener 9 | (CI 40621) |

OS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(c3c2c(O)c(N)cc3N=Nc4ccc(S(=O)(=O)O)cc4)c5c(C)c(Cl)c(N)cn5CSC(=O)O (violett)OS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(c3c2c(ccc3S(=O)(=O)O)O[Cu]Oc4ccc(cc4)/N=N/c5ccc(cc5)/N=N/c6ccc(cc6)CNC(=O)c7ccc8c(c7)n(c8)Cl (marineblau)

## 15. Aufheller der Formel



## Beispiel 16

1 l einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (H. Rath; Lehrbuch d. Textilchemie S. 661), das als Dispergiermittel, Färbereihilfsmittel und Gerbstoff Anwendung findet, wird bei Raumtemperatur mit 50 ml einer Salzbildnerlösung, wie in Beispiel 1 beschrieben, die jedoch 2,8 g Stickstoff pro Liter enthält, unter starker Turbulenz gemischt.

Die resultierende Lösung wird bei pH 6, Raumtemperatur und einem Überdruck von 2 bar mit der gleichen Membran wie in Beispiel 1 ultrafiltriert. Das erhaltene Permeat (900 ml nach 3 Stunden) enthält nach der Analyse durch Transmissionsmessung wie in Beispiel 1 weniger als 10 % der Ausgangsmenge an Tensid.

## Beispiel 17

1 l einer 0,05 %igen wäßrigen Lösung des kationischen Farbstoffs CI Basis Red 18 (CI 11085) werden unter starker Turbulenz mit 50 ml einer 0,5 %igen wäßrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (H. Rath; Lehrbuch d. Textilchemie S. 661) gemischt.

. 11 .

Eine anschließende Ultrafiltration der Lösung bei pH 3,6, Raumtemperatur und einem Überdruck von 2 bar mit einer Membran (40 cm<sup>2</sup>) von molekularer Trenngrenze 50.000 ergibt 900 ml eines vollständig farblosen Permeats innerhalb von 4 Stunden.

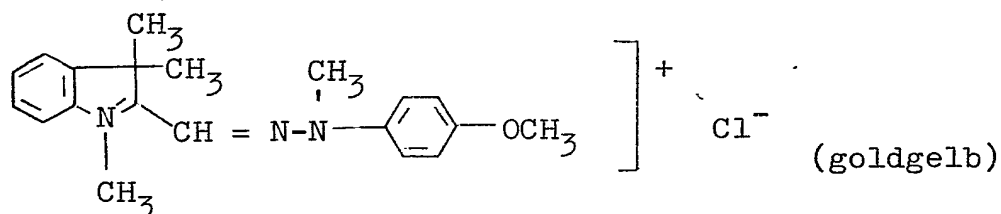
## Beispiele 18 - 22

Unter ähnlichen Bedingungen, wie in Beispiel 14 beschrieben, lassen sich mit geringfügigen Veränderungen der Menge des Salzbildners und des pH-Wertes, die folgenden Farbstoffe aus ihren Lösungen entfernen:

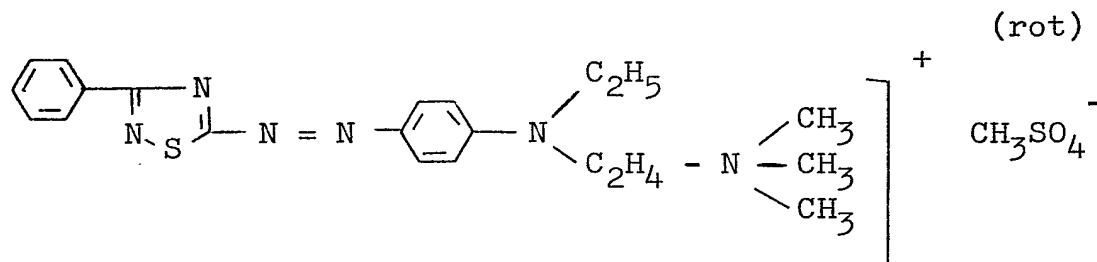
18. CI Basic Blue 5 (CI 42140)

19. CI Basic Violett 16 (CI 48013)

20. Basischer Farbstoff der Formel

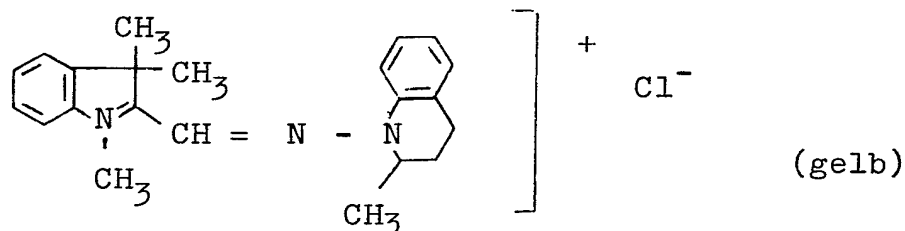


21. Basischer Farbstoff der Formel



- Ad -

## 22. Basischer Farbstoff der Formel



Mit ähnlichen Ergebnissen werden auch eine anisotrope Membran aus Polysulfonen und einer Trenngrenze Molgewicht 30 000 (40 cm<sup>2</sup> Oberfläche) und eine anisotrope Membran aus Celluloseacetat mit einer Trenngrenze Molgewicht 60 000 (40 cm<sup>2</sup> Oberfläche) verwendet.

Beispiel 23:

1 l einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des anionischen Farbstoffes CI Direkt Blue 78 (CI 34 200) werden unter starker Turbulenz bei Raumtemperatur mit 50 ml einer 0,8 %igen wäßrigen Lösung eines Polykondensationsproduktes aus  $\epsilon$ -Aminocapronsäure, das mit Epichlorhydrin vernetzt wird, gemischt.

Die resultierende Lösung hat pH 7 und wird bei einem Überdruck von 2,5 bar ultrafiltriert. Es wird eine Membran mit 40 cm<sup>2</sup> und molekularer Trenngrenze von 50 000 verwendet. Man erhält in 1 h 900 ml Permeat, das zu 96 % entfärbt ist.

Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn als kationischer höhermolekularer Salzbildner ein Umsetzungsprodukt aus Diäthylentriamin (2,2'-Diaminodiäthylamin) und Dichloräthylen eingesetzt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus wäßrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß den wäßrigen Lösungen zunächst ein der zu entfernenden ionischen Verbindung entgegengesetzt geladener wasserlöslicher, bevorzugt höhermolekularer Salzbildner zugesetzt wird und anschließend eine Ultrafiltration unter Druck durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ultrafiltration mit solchen semipermeablen Membranen durchgeführt wird, welche die unvorbehandelten zu entfernenden ionischen Verbindungen nicht zurückhalten können, die vorbehandelten ionischen Verbindungen jedoch zurückhalten.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zu entfernende Verbindung anionisch ist und der kationische wasserlösliche, bevorzugt höhermolekulare Salzbildner eine quartäre Ammoniumverbindung mit einem Molgewicht zwischen 300 und 2 000 000 ist.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu entfernende anionische Verbindung ein anionischer wasserlöslicher Farbstoff und/oder ein anionisches wasserlösliches Tensid und/oder ein anionisches wasserlösliches Färbereihilfsmittel und/oder ein Metallkomplex, gebildet aus einer wäßrigen metallionenhaltigen Lösung und einem anionischen Komplexbildner, oder ein Gerbstoff ist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zu entfernende Verbindung kationisch ist und der anionische wasserlösliche höhermolekulare Salzbildner aus Polyacrylsäure und deren Derivaten, Harzsäuren, Polystyrolsulfonsäuren oder Kondensationsprodukten aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd besteht.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1, 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu entfernende kationische Verbindung ein kationischer wasserlöslicher Farbstoff und/oder ein kationisches wasserlösliches Tensid und/oder ein kationisches wasserlösliches Färbereihilfsmittel bzw. Gerbstoff ist.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine zur Salzbildung der zu entfernenden ionischen Verbindungen ausreichende Menge des wasserlöslichen höhermolekularen Salzbildners zugesetzt wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzte Menge des wasserlöslichen höhermolekularen Salzbildners nicht die Menge der zu entfernenden ionischen Verbindungen übersteigt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß semipermeable Membranen verwendet werden, deren nominelle Trenngrenzen zwischen Molekulargewichten von 500 und 2 000 000, bevorzugt über einem Molekulargewicht von 10.000 liegen.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche höhermolekulare Salzbildner verwendet, deren Molgewicht nicht kleiner als die nominelle Trenngrenze der verwendeten semipermeablen Membran ist.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Ultrafiltration angewendete Überdruck zwischen 0,5 und 60 bar liegt.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche anionische bzw. kationische Farbstoffe enthaltende Abwässer mit kationischen bzw. anionischen höhermolekularen Salzbildnern versetzt und anschließend eine Ultrafiltration unter Druck durchführt.